平常)号証

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平4－294540

(43)公開日　平成４年(1992)10月19日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 21/316		S 8518－4M		
21/324		Z 8617－4M		

審査請求　未請求　請求項の数２(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平3－60162

(22)出願日　平成３年(1991)３月25日

特許法第30条第１項適用申請有り　1990年９月26日　社団法人応用物理学会発行の「1990年（平成２年）秋季第51回応用物理学会学術講演会予稿集」に発表

(71)出願人　000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町２丁目６番３号

(72)発明者　津嶋　泰生
山口県　光市　大字島田　3434番地　新日本製鐵株式会社光製鐵所内

(72)発明者　齋藤　肇
山口県　光市　大字島田　3434番地　新日本製鐵株式会社光製鐵所内

(72)発明者　林　俊一
神奈川県　川崎市　中原区　井田　1618番地　新日本製鐵株式会社第１技術研究所内

(74)代理人　弁理士　八田　幹雄　(外２名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　半導体の製造方法

(57)【要約】
【目的】　本発明は、チョクラルスキー法により製造されたシリコン基板に形成されるシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を強める方法を提供する。
【構成】　シリコン基板の表面を熱酸化して絶縁酸電体膜用のシリコン酸化膜を形成する前に、該シリコン基板の表面に５オングストローム以上２０オングストローム以下の酸化膜を形成し、その後に、不活性ガス雰囲気中で、熱処理温度Tが１０５０℃以上１３５０℃以下の範囲で、t，(h)＝ｅｘｐ［(１０５０－T(℃))／１３０］で表せる時間t，以上の熱処理を施す。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　チョクラルスキー法により製造されたシリコン半導体結晶から加工されたシリコン基板の熱処理に際し、該熱処理の前に、該シリコン基板の表面に5オングストローム以上20オングストローム以下の膜厚を有する酸化膜を形成することを特徴とするシリコン基板の熱処理方法。

【請求項2】　チョクラルスキー法により製造されたシリコン半導体結晶から加工されたシリコン基板の表面に絶縁誘電体膜用のシリコン酸化膜を形成する半導体の製造方法において、該シリコン酸化膜を形成する処理の前に、該シリコン基板の表面に5オングストローム以上20オングストローム以下の膜厚を有する酸化膜を形成し、不活性ガス雰囲気中で、熱処理温度Tが1050℃以上1350℃以下の範囲で、

【数1】

$$t_0\ (h) = \exp\left(\frac{1050 - T\ (℃)}{130}\right)$$

で表せる時間 t_0 以上の熱処理を施すことを特徴とする半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコン集積デバイスで用いられているシリコン半導体基板表面を熱酸化して得られるシリコン酸化物からなる誘電体膜の絶縁破壊耐圧強度を強める方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン集積デバイスの製造に使われている代表的なシリコン半導体基板には、チョクラルスキー法（Czochralski Method）により育成されたシリコン単結晶から加工された基板（以下この方法で作られたシリコン半導体基板をＣＺシリコンウェハと呼ぶ）と、浮遊帯溶融法（Floating Zone-Melting Method）により育成されたシリコン単結晶から加工された基板（以下この方法で作られたシリコン半導体基板をＦＺシリコンウェハと呼ぶ）と、ＣＺシリコンウェハの表面にさらに単結晶シリコン膜を化学蒸着法によりエピタキシャル成長させた基板（以下この基板をエピタキシャルシリコンウェハと呼ぶ）とがある。現在、この中で、シリコン集積デバイスの製造にはＣＺシリコンウェハが主に使われている。

【0003】しかしながら、従来より、ＦＺシリコンウェハやエピタキシャルシリコンウェハの表面を酸化して得られるシリコン酸化膜は優れた絶縁破壊耐圧強度を有し、ＣＺシリコンウェハの表面を酸化して得られるシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度はそれらより劣ることが

2

知られていた。これに関しては、清住文雄らの論文「薄いシリコン熱酸化膜の絶縁耐圧」（電気通信学会技術報告ＳＳＤ８３－６６（１９８３）、第1頁）あるいは小柳光正著「サブミクロンデバイスII」第3章（丸善（１９８８））に記載されている。従来、ＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を改善するために、シリコン酸化膜を形成する前にウェハに熱処理を加える方法が提案されてきた。その中で特に有望なものについて以下に説明する。

【０００４】山部紀久夫らの論文「薄い熱酸化膜の欠陥」（電気通信学会技術報告　ＳＳＤ８２－１０３（１９８２）、第７９頁）並びにＹａｍａｂｅらの論文「Thickness Dependence of Dielectric Breakdown Failure of Thermal SiO_2 Films」（Proceeding of the Symposium on DEFECTS IN SILICON 1983、第６２９頁）には、予め１０００℃以上の高温度の酸素ガス雰囲気中でＣＺシリコンウェハを酸化し、さらに、この時形成されたシリコン酸化膜を除去した後に目的のシリコン酸化膜を形成する方法が開示されている。通常、最初におこなった酸化を犠牲酸化、また、その時形成されて後に除去したシリコン酸化膜を犠牲酸化膜と呼んでいる。この論文の中に、高温熱処理は、過飽和酸素の外方拡散を生じ、ウェハ表面の金属析出の核となる酸素析出核を消滅させるので酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を改善するというモデルが開示されている。しかし、後述するように、単なる過飽和酸素の外方拡散のみでは酸化膜の絶縁破壊耐圧強度は改善されない。

【０００５】特開昭６２－２１０６７号公報は、目的のシリコン酸化膜を形成する前に、ＣＺシリコンウェハを水素ガスまたは水素のハロゲン化物の含まれる還元雰囲気中で、９５０℃以上の温度で5分間以上熱処理を行う方法を開示している。この方法により、ウェハ表面に積層欠陥が形成されるのを回避して、高耐圧の酸化膜を形成できるようにしたことが開示されている。現在、市販されているＣＺシリコンウェハは結晶成長方法の改良を行ってきた結果、デバイス製造工程を通してもウェハ表面の積層欠陥がほとんど発生しないような品質を有している。

【０００６】このような積層欠陥が発生しないウェハでもＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度はＦＺシリコンウェハやエピタキシャルシリコンウェハのそれに比べるとかなり低い。シリコンウェハの熱処理に関した特許出願は多数あるが、それらは酸化誘起積層欠陥などの結晶欠陥の発生を抑制することを目的としたものであり、シリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度の改善について記載しているものは、上記の特開昭６２－２１０６７号公報以外にはない。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】シリコン集積デバイスの微細化に伴い、ＭＯＳトランジスタのゲート絶縁膜に

3

使用されるシリコン酸化膜の厚さは一層薄くなりつつあり、より高い絶縁破壊耐圧強度特性が求められている。本発明の目的は、ＣＺシリコンウェハの表面を酸化して得られるシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を、ＦＺシリコンウェハあるいはエピタキシャルシリコンウェハと同等までに改善する熱処理方法を提供することである。

【０００８】高温の犠牲酸化による方法では、前述の山部らの論文に開示されているように、目的のシリコン酸化膜の厚さが３００オングストローム以上になるとその絶縁破壊耐圧強度はほとんど改善されない。本発明者は、１１００℃の乾燥酸素中でＣＺシリコンウェハの表面を２４時間酸化して、膜厚７１００オングストロームの犠牲酸化膜を形成し、それを希弗酸で除去した後、１０００℃の乾燥酸素雰囲気中で膜厚２５０オングストロームのシリコン酸化膜を形成し、その絶縁破壊耐圧強度を調べた。その絶縁破壊耐圧強度の分布を図４に示した。図１に示した犠牲酸化などの熱処理をなにもしていないものと比較して絶縁破壊耐圧強度の若干の改善は認められるが、図２や図３に示したＦＺシリコンウェハやエピタキシャルシリコンウェハのそれに比べると、まだ絶縁破壊耐圧強度が低いことが明らかになった。

【０００９】水素のハロゲン化物を含む水素ガス雰囲気中の熱処理による方法に関しても、本発明者は試験を行った。ＣＺシリコンウェハを１１００℃の塩化水素を１％含む水素雰囲気中で５時間熱処理した後、１０００℃の乾燥酸素雰囲気中で２５０オングストロームのシリコン酸化膜を形成し、その絶縁破壊耐圧強度を調べた。その絶縁破壊耐圧強度の分布を図５に示した。やはり、図１に示した熱処理をしていないものに比較して絶縁破壊耐圧強度は改善されているが、図２や図３に示したＦＺシリコンウェハやエピタキシャルシリコンウェハのそれに比べるとまだ絶縁破壊耐圧強度は低い。また、この方法は高温で水素や水素のハロゲン化ガスを使用するために、爆発や腐食の危険性が高く、防爆安全装置や排ガス処理装置などを必要とし、生産コストの増加をもたらす短所も有する。

【００１０】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するため*

4

*に、本発明の方法では、ＣＺシリコンウェハの表面に５オングストローム以上２０オングストローム以下の膜厚を有するシリコン酸化膜を形成した後に、不活性ガス雰囲気中で、熱処理温度Ｔが１０５０℃以上１３５０℃以下の範囲で、

【数２】

$$t_0\ (h) = \exp\left(\frac{1050 - T\ (℃)}{130}\right)$$

で表される時間ｔ₀以上保持する。時間の上限はないが、１０時間程度保持すれば十分で、それ以上の保持時間では効果は飽和してくる。ここで、不活性ガスとはヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、キセノンガスおよびその混合ガスのことである。

【００１１】

【作用】本発明者らは、ＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を詳細に調査した結果、ＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度が、ＦＺシリコンウェハやエピタキシャルシリコンウェハのそれより劣る原因は、ＣＺシリコン単結晶結晶の成長時あるいはＣＺシリコンウェハの熱処理時に結晶中あるいはウェハ中に極めて微小なシリコン原子と酸化原子との化合物が生成するためであることを明らかにした。ここで述べるシリコン原子と酸素原子との化合物は、特開昭６２－２１０６７号公報に記載されている積層欠陥でも、また積層欠陥を誘起する核となる結晶欠陥でもない。

【００１２】本発明はＣＺシリコンウェハ中のこのようなシリコン原子と酸素原子との化合物を解離消滅することによってＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を効果的に改善できるという知見に基づくものである。ＣＺシリコンウェハ中でのシリコン原子と酸素原子との化合物の生成・解離反応は以下の式で表せる。

【数３】

$$Si + xO_i + V_{Si} \rightleftarrows SiO_x \qquad (1)$$

ここで、Ｓｉはシリコン原子、O_iは格子間酸素原子、V_{Si}はシリコン原子空孔、SiO_xはシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度の低下原因となるシリコン原子と酸素原子との化合物である。この化合物SiO_xの解離反応、すなわち（１）式の左向きの反応は、（１）格子間酸素原子濃度を下げること、（２）シリコン原子空孔濃度を下げることによって進む。

【００１３】不活性ガス雰囲気中で１０５０℃以上の高温にＣＺシリコンウェハを保持すると、格子間酸素原子は外方拡散してウェハの表面から雰囲気ガス中に放出され、またシリコン原子空孔も外方拡散してウェハ表面では消滅し、ウェハ中ではそれぞれの濃度が低下する。ウェハ内の格子間酸素原子とシリコン原子空孔の濃度は表面から下がり始める。シリコン原子空孔の拡散定数は格子間酸素原子のそれよりも大きいので、早く平衡濃度に達する。シリコン原子空孔あるいは格子間酸素原子の濃度が平衡濃度に達すると、シリコン原子と酸素原子との化合物の解離が始まる。

【００１４】雰囲気が酸素ガスなど酸化性の雰囲気の場合には、ウェハの表面に酸化膜が成長して格子間酸素原

5

子の外方拡散の障害となると共に、雰囲気ガスから供給される酸素原子のために、格子間酸素原子の濃度が平衡濃度以下には下がらなくなる。その結果、シリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度の低下原因となるウェハ中の化合物SiO_xの解離は十分に進まない。

【0015】雰囲気が窒素ガスの場合には、格子間酸素原子の外方拡散は不活性ガス雰囲気の場合と同様に進んで格子間酸素原子濃度は低下するが、一方で、ウェハ表面でシリコンの窒化反応が起こり、シリコン原子空孔がウェハ内部に注入されるので、シリコン原子空孔の濃度が増加する。その結果、シリコン原子と酸素原子との化合物の解離が充分に進まない。さらに窒素は熱処理過程でシリコン中に溶解し、冷却過程で析出する。この析出物が後の酸化で酸化膜中に取り込まれると、酸化膜の絶縁破壊強度を著しく低下させる。

【0016】雰囲気が水素ガスの場合にはシリコン酸化膜の還元反応により表面での酸化膜の蒸発が起こるため、さらに水素のハロゲン化物を含む場合にはシリコンのハロゲン化反応が起こってシリコンウェハの表面がエッチングされるため、ウェハの表面粗度が大きくなる。粗い表面はシリコンウェハの表面を酸化して得られるシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を低下させる。したがって、熱処理雰囲気はシリコン酸化膜およびシリコンと反応しないアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気が望ましい。

6

【0017】しかしながら産業用途で使われる高度に精製された不活性ガス中にも0．1ppm程度の微量の酸素が含まれることが多い。微量の酸素を含む不活性ガス中でシリコンウェハを熱処理すると、ガス中の酸素とシリコンが反応してSiOガスを生成する反応が進みシリコンウェハ表面がエッチングされて表面ピットが発生する。この反応は、シリコンウェハ表面のSiOガス濃度が

【数4】

$$Si\ (固体)\ +\ SiO_2\ (固体)\ \rightleftarrows\ 2SiO\ (ガス)$$

反応の平衡濃度に達するとシリコンウェハ表面にシリコン酸化膜が形成されるために止まる。しかし不活性ガスの気流中に置かれたシリコンウェハでは表面のSiOガスは不活性ガス気流によって持ち去られるので、SiOガス濃度が平衡濃度に達することができず、SiOガスの生成反応が停止しない。このような場合には、シリコンウェハ表面が凸凹に荒れるため、このウェハ表面を酸化して得られるシリコン酸化膜は絶縁破壊耐圧強度が低い。

【0018】予めシリコンウェハ表面をシリコン酸化膜で覆っておくと、この問題を解決できる（図6（2）に図示した）。しかし、一方では、ウェハの表面にシリコン酸化膜があると、格子間酸素原子の外方拡散の障害となるので、許容されるシリコン酸化膜の厚さには限度がある（図6（3）に図示した）。本発明者が実験したところでは、図6（4）に示すように、熱処理前にシリコンウェハ表面を覆っておくシリコン酸化膜の許容される厚さは5オングストローム以上20オングストローム以下である。5オングストローム未満では安定成膜が難しく、20オングストローム超では格子間酸素の外方拡散が困難となる。図中の「合格率」は実施例のところで説明してあるが、絶縁破壊耐圧強度が10MV／cm以上を示すMOSダイオードの割合であり、シリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度の評価指標である。

【0019】熱処理においては、格子間酸素原子やシリコン原子空孔の濃度が平衡濃度まで低下しない間は、過飽和に固溶している格子間酸素原子がシリコン原子との化合物を生成する反応が進む。1050℃未満ではシリコン原子空孔や格子間酸素原子の拡散定数が小さくなるため、生成反応が有利になる。したがって、熱処理温度を最適な範囲にとることが重要である。本発明者が実験したところでは、図7に示すように1050℃以上、望ましくは1100℃以上が適当であることがわかった。温度の上限については1350℃である。その理由は1350℃より高温ではシリコンウェハの降伏応力が著しく低下し、転位等の結晶欠陥が増大するためである。更により望ましい熱処理方法としては、熱処理前のCZシリコンウェハの格子間酸素原子濃度に平衡濃度が等しくなるような温度以上の温度から1050℃までを極めてゆっくりと下げて来るのがよい。そのようにするとウェハ表面近傍では化合物の生成反応が抑制される。

【0020】熱処理時間は、少なくとも格子間酸素原子とシリコン原子空孔が外方拡散して、その濃度が平衡濃度以下に低下して解離反応が開始する時間以上維持することが必要である。本発明者が実験したところでは、効果的な処理時間は図7に示すように熱処理温度Tが1050℃～1350℃の範囲で、

【数5】

$$t_c\ (h) = \exp\left(\frac{1050 - T\ (℃)}{130}\right)$$

で表される時間t_c以上である。

【0021】本発明によれば、爆発や腐食の危険性の問題もなく、CZシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度をFZシリコンウェハやエピタキシャルシリコンウェハと同等までに改善することが達成される。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。本発明例1～12は、面方位（100）、格子間酸素原子

7

濃度1×10^{15}cm^{-3}、ボロン原子を1×10^{15}cm^{-3}ドープした直径5インチのCZシリコンウェハを用いた。まず、ウェハを希弗酸水溶液に浸漬して表面に存在する自然酸化膜を除去し、次に超純水ですすぎ洗浄をした後に、スピン乾燥した。これらのウェハを直ちに、800℃の酸素雰囲気の炉に入れ膜厚5～20オングストロームのシリコン酸化膜をウェハ表面に形成した。その後、これらのウェハを1050℃～1350℃のアルゴンガス雰囲気の炉に入れて0．1～24時間熱処理した。

【0023】比較例13の熱処理温度は1000℃とし、他の条件は本発明例1～4と同じにした。

比較例14の処理時間は0．5時間とし、他の条件は本発明例2、5、6と同じにした。

比較例15、16は熱処理温度1400℃とし、他の条件は本発明例9、10と同じにした。

比較例17は熱処理温度、時間をそれぞれ1000℃、0．1時間とし、他の条件は本発明例1～10と同じにした。

比較例18～20は熱処理前にCZシリコンウェハ表面に形成するシリコン酸化膜の厚さを0、50および400オングストロームとし、他の条件は本発明例2、10と同じにした。

比較例21～23は、熱処理雰囲気を不活性ガスでない、それぞれ窒素ガス、酸素ガス、塩化水素を1％含む水素ガスとし、他の条件は本発明例2、6と同じにした。比較例22、23は従来技術である。

【0024】参考例24～26は、熱処理していないCZシリコンウェハ、FZシリコンウェハ、エピタキシャルシリコンウェハの例である。これは参考までに現状のCZシリコンウェハと目標となるFZシリコンウェハ、エピタキシャルシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を調べたものである。

8

【0025】絶縁破壊耐圧強度の評価は、ウェハ表面上に90個製作した面積0．12cm^{2}のMOSダイオードの絶縁破壊電界を測定することによって行った。まず、これらのウェハを希弗酸水溶液に浸漬して、表面に形成されたシリコン酸化膜を除去し、更に超純水ですすぎ洗浄をした後、スピン乾燥した。MOSダイオードの厚さ250オングストロームのシリコン酸化膜はこれらのスピン乾燥ウェハを1000℃の乾燥酸素雰囲気中で酸化して形成した。MOSダイオードの電極はリンをドープした多結晶シリコン膜を減圧の化学蒸着で形成した。MOSダイオードの絶縁破壊電界は、ウェハの裏面をゼロ電位に保ち、表面の電極に負電位を掃引印加して、MOSダイオードに流れる電流が100mA／cm^{2}に達した時の電位を絶縁破壊電界として測定することによって求めた。ウェハ上に製作した90個のMOSダイオードの内、絶縁破壊電界が10MV／cm以上を示したものの割合を「合格率」として定義し、これをシリコンウェハの表面を酸化して得られるシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を表す指標とした。合格率が80％以上の場合をFZウェハ、エピタキシャルシリコンウェハと同等の耐圧が得られたと評価した。

【0026】表1に本発明例ならびに比較例の評価結果を示した。本発明例ではいずれも合格率80％以上という優れた特性を示した。参考例24と比べると、大幅な改善を示している。本発明例では、参考例25、26のFZシリコンウェハとエピタキシャルシリコンウェハの合格率と同等あるいはそれ以上であり、本発明の方法がCZシリコンウェハのシリコン酸化膜絶縁破壊耐圧強度の大幅な改善に極めて有効な方法であることが明かである。

【0027】

【表1】

9　　10

		表面酸化膜厚さ(Å)	熱処理温度T(℃)	熱処理時間t(時間)	t_c*	雰囲気	合格率(%)
本発明例	1	7	1050	24	1	Ar	80
本発明例	2	7	1100	24	0.68	Ar	93
本発明例	3	7	1150	24	0.46	Ar	93
本発明例	4	7	1350	24	0.10	Ar	95
本発明例	5	7	1100	1	0.68	Ar	80
本発明例	6	7	1100	5	0.68	Ar	89
本発明例	7	7	1350	1	0.01	Ar	95
本発明例	8	7	1050	1	1	Ar	80
本発明例	9	7	1200	0.33	0.31	Ar	85
本発明例	10	7	1350	0.1	0.10	Ar	80
本発明例	11	5	1100	24	0.68	Ar	85
本発明例	12	20	1100	24	0.68	Ar	90
比較例	13	7	1000	24	1.47	Ar	20
比較例	14	7	1100	0.5	0.68	Ar	30
比較例	15	7	1400	0.1	0.07	Ar	40
比較例	16	7	1400	0.33	0.07	Ar	38
比較例	17	7	1000	0.1	1.47	Ar	15
比較例	18	0	1100	24	0.68	Ar	11
比較例	19	50	1100	24	0.68	Ar	11
比較例	20	400	1100	24	0.68	Ar	10
比較例	21	7	1100	24	0.68	N_2	0
比較例	22	7	1100	24	0.68	O_2	15
比較例	23	7	1100	5	0.68	H_2+1% HCl	1
参考例	24	熱処理なし　CZシリコンウェハ					10
参考例	25	熱処理なし　FZシリコンウェハ					68
参考例	26	熱処理なし　エピタキシャルシリコンウェハ					95

* $t_c = \exp[(1050-T)/130]$

【0028】比較例13～20は、熱処理温度、熱処理時間、シリコンウェハ表面の酸化膜の厚さの条件が本発明の範囲（図6、図7に図示した）から外れる場合は、合格率が低く、シリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度の改善効果は十分でないことを示している。本発明例と参考例24（従来技術）の合格率を比較すると、本発明の方法は従来の方法よりも格段に高い合格率を示し、より優れた方法であることが明白である。これは本発明がシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧をより高い電界領域に改善するためである。

【0029】比較例21はシリコン半導体産業で従来よりよく使われている窒素雰囲気の熱処理であるが、不活性雰囲気の熱処理である本発明例のようなシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度の改善効果は認められず、かえって悪化している。以上の本発明例においては、不活性ガスとしてアルゴンガスを用いたが、ヘリウムガス、ネオンガス、クリプトンガス、キセノンガスおよびその混合ガスを用いても同様な効果を得ることができる。

11

【0030】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明によれば、ＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度を著しく改善するので、ＣＺシリコン基板の長所を享受しながら高い信頼性を有するシリコン集積デバイスの製造が可能となるので産業上極めて大きな効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図１】は、熱処理をしていないＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度分布を示す図、

【図２】は、ＦＺシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度分布を示す図、

【図３】は、エピタキシャルシリコンウェハのシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧強度分布を示す図、

【図４】は、犠牲酸化したＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜（従来技術）の絶縁破壊耐圧強度分布を示す図、

【図５】は、塩化水素を１％含む水素ガス雰囲気中で熱

12

処理したＣＺシリコンウェハのシリコン酸化膜（従来技術）の絶縁破壊耐圧強度分布を示す図、

【図６】は、ウェハの表面のシリコン酸化膜（犠牲酸化膜）厚さの合格率への影響を示す図で、図中、

（１）は、本発明に係わる膜厚の範囲を、

（２）は、熱処理後（製品）の合格率変化を、

（３）は、熱処理時に発生する表面ピット起因の不合格の発生域を、

（４）格子間酸化原子の外方拡散不良起因の不合格の発生域を、

●は、本発明例を、

×は、比較例を、それぞれ示し、

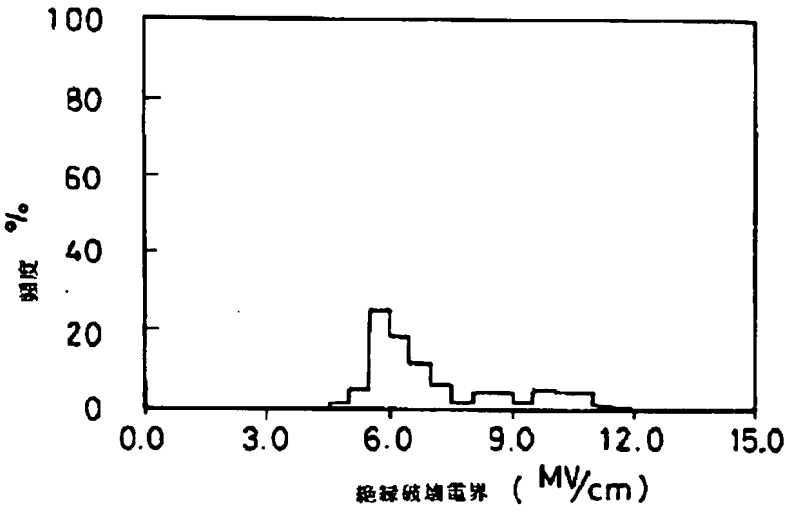
【図７】は、シリコン酸化膜（製品）耐圧の向上する熱処理温度と時間の関係を示す図で、図中、

（１）は、本発明に係わる熱処理温度の範囲を、

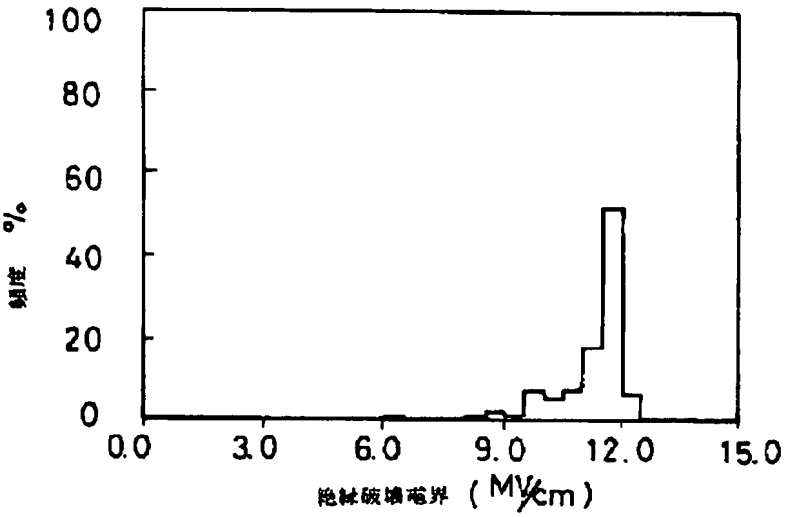
●は、本発明例を、

×は、比較例を、それぞれ示すものである。

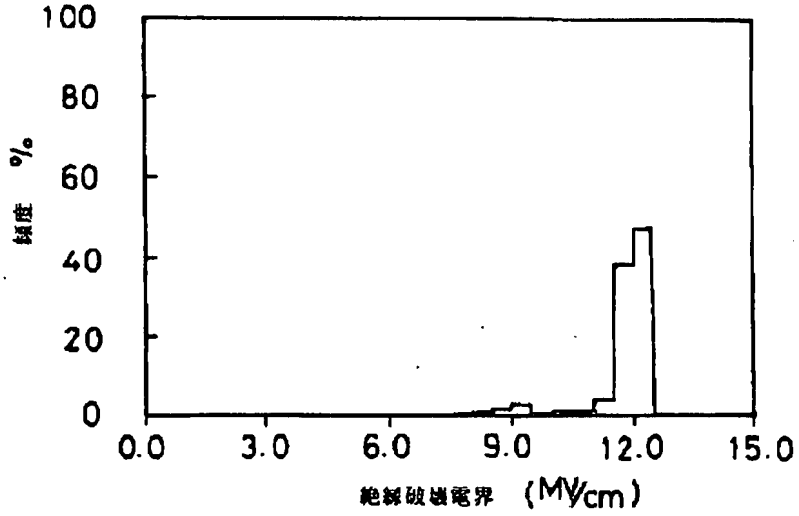
【図１】



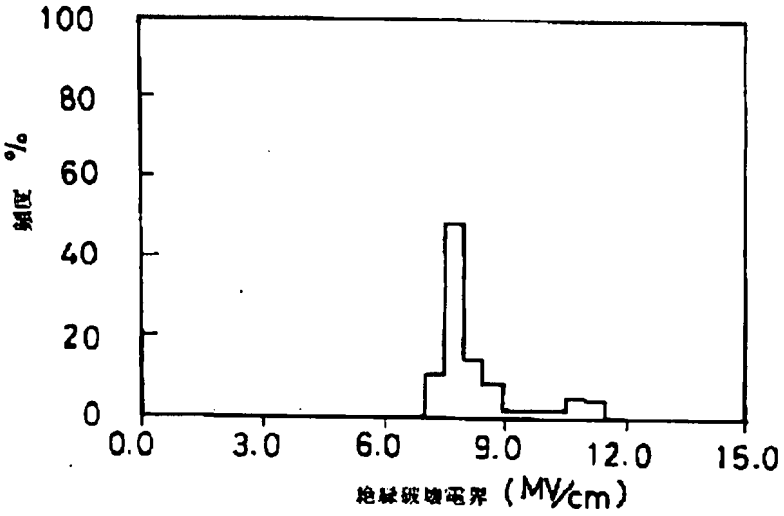
【図2】


100
80
60
40
20
0
頻度　%
0.0
3.0
6.0
9.0
12.0
15.0
絶縁破壊電界（MV/cm）

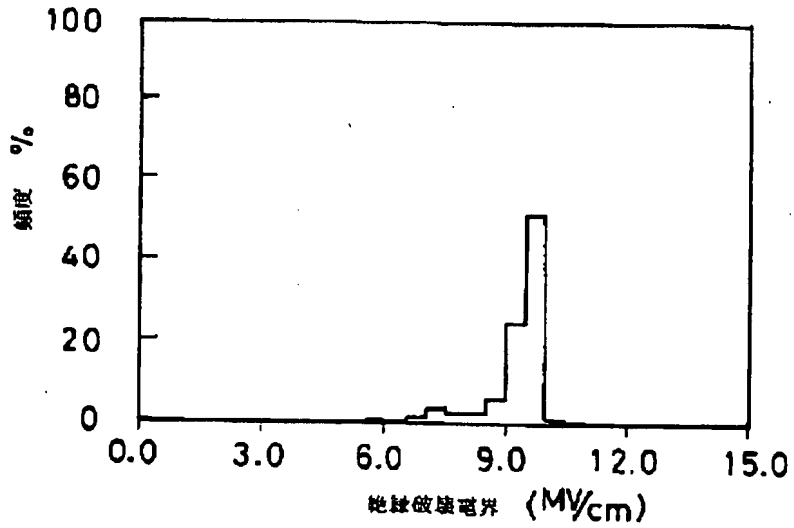
【図3】


100
80
60
40
20
0
頻度　%
0.0
3.0
6.0
9.0
12.0
15.0
絶縁破壊電界　(MV/cm)

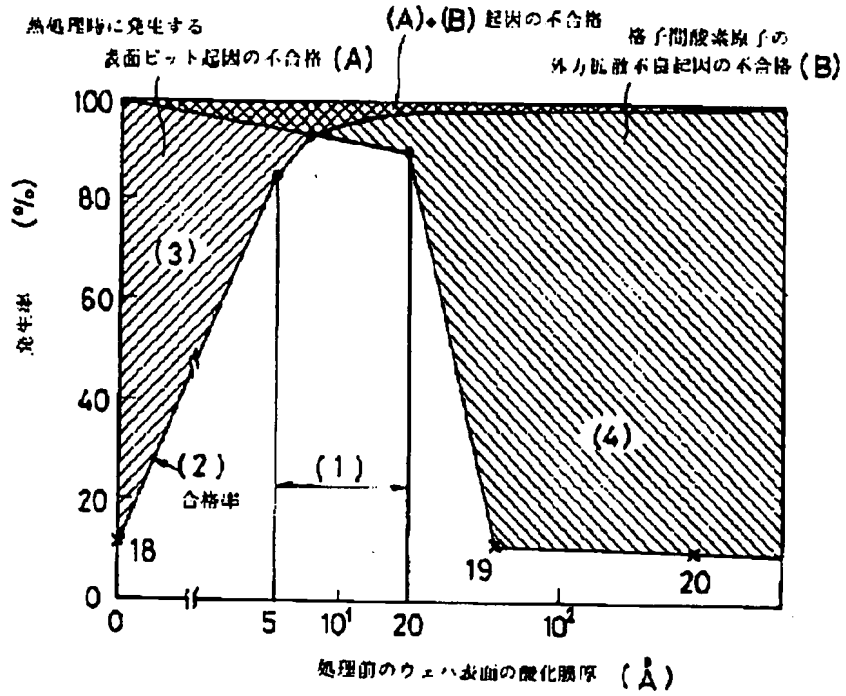
【図4】


100
80
60
40
20
0
頻度 %
0.0
3.0
6.0
9.0
12.0
15.0
絶縁破壊電界 (MV/cm)

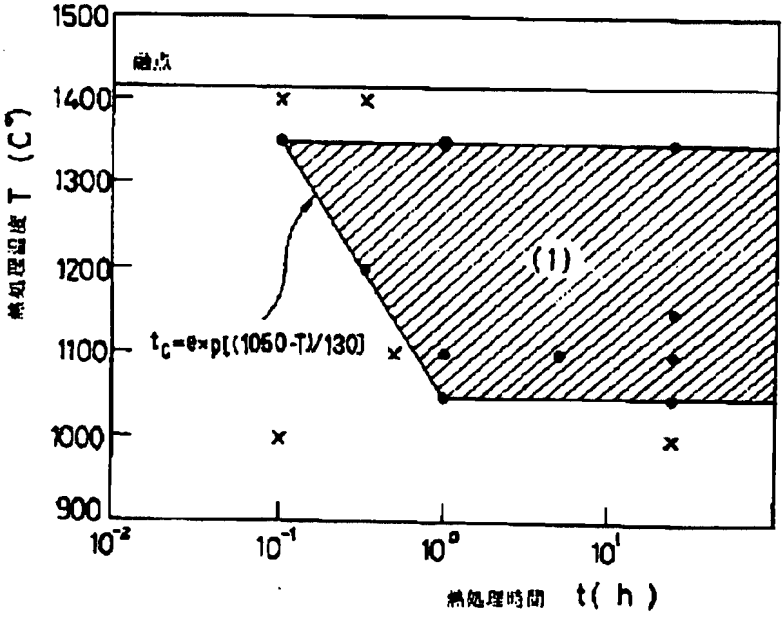
【図5】


100
80
60
40
20
0
頻度 %
0.0
3.0
6.0
9.0
12.0
15.0
絶縁破壊電界 (MV/cm)

【図6】


熱処理時に発生する
表面ピット起因の不合格（A）
(A)+(B) 起因の不合格
格子間酸素原子の
析出促進不良起因の不合格（B）
100
80
60
40
20
0
発生率 (%)
(3)
(2)
(1)
(4)
合格率
18
19
20
0
5
10¹
20
10²
処理前のウェハ表面の酸化膜厚 (Å)

【図7】


1500
融点
1400
1300
1200
1100
1000
900
熱処理温度 T (C°)
(1)
$t_c = a \times p[(1050-T)/130]$
10⁻²
10⁻¹
10⁰
10¹
熱処理時間 t(h)

フロントページの続き

(72)発明者　日月　憲治
山口県　光市　大字島田　3434番地　新日本製鐵株式会社光製鐵所内